УДК 542.9:546.268.1+547.551.1

А.М.Файнлейб, К.Г.Гусакова, Н.С.Лавренюк ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЦИАНОВОГО ЭФИРА БИСФЕНОЛА Е С АНИЛИНОМ

Изучено химическое взаимодействие дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) с анилином при температуре 30 °C. Определены условия и химизм протекания реакции. Методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и ¹Н ЯМР-спектроскопии проанализирован продукт реакции и охарактеризована его химическая структура. Доказано, что в результате взаимодействия ДЦБЕ с первичным ароматическим амином образуется карбамимидат-содержащий продукт.

Ключевые слова: дициановый эфир бисфенола Е, анилин, ИК-спектроскопия, ¹Н ЯМР-спектроскопия, диилбис(4,1-фенилен)бис(фенилкарбамимидат)этан.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из перспективных классов полимеров для применения в авиационной, космической технике, электронике и других высокотехнологичных отраслях промышленности являются полицианураты (ПЦ), характеризующиеся высокой термо- и теплостойкостью, высокой адгезией к различным субстратам, низкими значениями диэлектрических потерь и водопоглощения и т.д. Однако широкое практическое использование ПЦ ограничивается их высокой хрупкостью, одним из путей устранения которой является введение в ПЦ-матрицу модифицирующих компонентов (олигомеров, полимеров, наполнителей различной природы и пр.) [1-5]. В последнее время стремительно развивается направление создания наноструктурированных полимерных материалов с нанонаполнителями различной химической природы (наночастицы металлов, слоистые силикаты, фуллерены, углеродные нанотрубки, полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПО-СС) и т.д.) [3-7]. Эти "наномодификаторы" при синтезе нанокомпозитов на основе густосшитых полимеров, в частности ПЦ, при их низком содержании позволяют улучшать физикомеханические, барьерные, электрические, оптические свойства конечных материалов без снижения термической стабильности, химической стойкости и т.д., присущих индивидуальным ПЦ-матрицам [8–10].

Среди множества факторов, влияющих на конечные свойства полимерных нанокомпози-

тов, в том числе на основе густосшитых ПЦ, одним из наиболее значимых является степень диспергирования гидрофильного нанонаполнителя в гидрофобной полимерной матрице [8—12].

Поэтому большинство опубликованных научных работ последних лет в этой области сосредоточено на применении нанонаполнителей с химически (органо)модифицированной поверхностью (алкиламмонийные соли, аминокислоты, силаны), что обусловливает улучшение совместимости (сродства) между наполнителем и ПЦматрицей и приводит к получению ПЦ-нанокомпозитов с высокой степенью гомогенного диспергирования наполнителя и улучшенными физико-механическими характеристиками [12–20].

В работах [6, 12, 15, 20, 21] исследованы нанокомпозиты на основе ПЦ и аминомодифицированного монтмориллонита (амино-ММТ). Установлено, что при формировании ПЦ нанокомпозитов из дицианового эфира бисфенола А или Е (ДЦБА или ДЦБЕ соответственно) и амино-ММТ наблюдается более гомогенное распределение нанонаполнителя в полимерной матрице (формирование интеркалированного нанокомпозита), по сравнению с использованием немодифицированного ММТ. В результате такой модификации улучшались термические (увеличение температур стеклования и начала деструкции на 15–20°C) и механические (улучшение прочности на разрыв приблизительно на 63 и 94%, модуля упругости — на 80%) свойств синтезированных ПЦ-материалов [17, 22-24].

Обнаруженные изменения авторы объяснили возможным химическим взаимодействием между функциональными группами нанонаполнителя и формирующейся ПЦ-сетки.

Похожие выводы были сделаны позднее при исследовании процесса отверждения цианатных мономеров в присутствии аминофункционализированного ПОСС [25]. Установлен каталитический эффект влияния модифицированного нанонаполнителя на скорость формирования ПЦ-матрицы, в результате чего увеличивалась термическая стабильность, а также снижались показатели диэлектрической проницаемости и водопоглощения синтезированных гибридных ПЦ-содержащих материалов [25].

Впервые реакции взаимодействия цианатных мономеров с аминосоединениями описаны в 1964 году [26]. Было установлено, что при взаимодействии цианата с первичными или вторичными аминами (T = 80 - 100 °C) образуются изокарбамиды и/или эфиры алкил(арил)иминобис-карбамидной кислоты. Авторы работы [27] при исследовании влияния ряда бифункциональных аминов на скорость отверждения ПЦ отметили, что введение алкиламинов в цианатные мономеры приводит к неконтролированной реакции уже при комнатной температуре с образованием ряда менее реакционноспособных побочных продуктов, снижающих каталитический эффект аминосодержащих реагентов. На примере модельной реакции тетрабутилфенилцианата (моноцианата) с анилином ("моноариламином") они доказали возможность такого взаимодействия при $T \sim 80$ °C и предположили, что при избытке цианата в реакционной смеси имеют место несколько последовательных и параллельных химических реакций через образование промежуточного продукта — замещенной изомочевины — с формированием арилокси- и ариламинозамещенных триазинов, изомочевино-, гуанидино- и цианамидосодержащих побочных продуктов.

Также обнаружено [27], что при полициклотримеризации дицианового эфира бисфенола А (ДЦБА) в присутствии различных бифункциональных аминосоединений происходит значительное увеличение скорости отверждения ДЦБА с одновременным сдвигом процесса в более низкотемператуную область (температурный максимум на кинетической ДСК-кривой отверждения снижается с ~210 °C для индивидуального ДЦБА до 70-170 °C для аминосодержащих систем). Показано, что взаимодействие цианатных групп ПЦ мономера и аминогрупп некоторых бифункциональных соединений (при использовании 4,4'-диамино-дифенилсульфила. 1.3-лиаминобензолалицианлиамила или 4,4'-метилен-бис(3-хлоро-2,6-диэтиланилина) начинается уже при комнатной температуре, однако степень завершенности реакции при данной температуре определить невозможно, так как ДСК-исследования проводились в динамическом режиме нагревания со скоростью 10-20 °С/мин. Возможные реакции при взаимодействии моноцианата с анилином представлены в работе [27].

Недавно [28, 29] было впервые сообщено о синтезе нанокомпозитов ПЦ/SiO₂ на основе ДЦ-БЕ и тетраэтоксисилана, где в качестве реакционноспособного компатибилизатора, ковалентно связывающего органическую (ПЦ) и неорганическую (SiO₂) сетки по реакции цианатных и аминогрупп, применили γ-аминопропилтриметоксисилан. Однако детальных модельных исследований химизма прививки сеток не проводилось.

Для подтверждения химизма взаимодействия дицианового эфира бисфенола с ариламином, выделения и характеристики промежуточного продукта в настоящей работе синтез проводили прикапыванием раствора цианата к раствору анилина. При этом последний в любой момент проведения процесса находился в избытке, что предотвращало дальнейшие возможные химические превращения образовавшегося промежуточного продукта.

Цель данной работы — изучение химизма взаимодействия дицианатов на примере дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) с органическим аминосодержащим соединением на примере анилина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 1,1–Бис(4цианатофенил)этан (дициановый эфир бисфенола Е, ДЦБЕ, торговая марка LECy) был предоставлен компанией Lonza, Швейцария. Анилин торговой марки Sigma-Aldrich Chemie GmbH (чистота >99 %) и толуол марки ч.д.а. компании Merck (Германия) использовали без очистки. Химические формулы и некоторые физические свойства этих соединений приведены в табл. 1.

В четырехгорлую колбу, снабженную тер-

Таблица 1

Основные физические характеристики использованных компонентов

Компонен т	Химическая структура	Физические характеристики
ДЦБЕ	$\mathbf{N} \equiv \mathbf{C} - 0 - \mathbf{C} = \mathbf{N}$	<i>M</i> ~ 264 г/моль <i>T</i> _{пл} ~ 29 °С г (при 20 °С) = 1.196 г/см ³
Анилин	NH ₂	<i>M</i> ~ 93 г/моль <i>T</i> _{кип} ~ 184 °C ρ (при 20 °C) =1.025 г/см ³
Толуол	CH ₃	$M \sim 92$ г/моль $T_{\rm кип} \sim 111$ °C ρ (при 20 °C) =0.867 г/см ³

тве внутреннего стандарта использован тетраметилсилан. Обработка полученных данных и моделирование теоретического ¹Н ЯМР-спектра проведены с помощью известной компьютерной программы ACD/Labs Freeware, версия v.12.0. Максимальная погрешность химических сдвигов $\Delta\delta_{max}$ при построении теоретического спектра составила ± 0.31 м.д. для CH-групп и ± 1.12 м.д. для NH-групп.

Температура плавления синтезированного продукта была определена с помощью

мометром, делительной воронкой, обратным холодильником, помещали раствор 18.20 мл анилина (0.2 моль) в толуоле и через делительную воронку прикапывали раствор 22.07 мл ДЦБЕ (0.1 моль) в толуоле со скоростью 1 капля/с при температуре 30 °С в среде аргона. Реакционную смесь далее выдерживали при той же температуре и постоянном перемешивании со скоростью 1300 об/ мин в течение 1 ч в среде аргона. После окончания процесса раствор охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 24 ч. Полноту прохождения химической реакции фиксировали с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии по исчезновению полос поглощения валентных колебаний цианатных групп при 2272—2236 см⁻¹. При этом на дне колбы образовалась вязкая жидкость желто-коричневого цвета. Раствор декантировали, а высадившийся продукт реакции растворяли в изопропиловом спирте, переосаждали из н-гептана и сушили в вакууме до постоянного веса. Полученный порошок перекристаллизовывали из изопропилового спирта и сушили в вакуумном шкафу до постоянного веса. Выход — 84 %, $T_{\Pi\Pi} = 123 - 124 \,^{\circ}\text{C}.$

ИК-Фурье-спектры полученных образцов регистрировали с применением спектрометра Bruker Tensor 37 в области волновых чисел 4000—750 см⁻¹. Для установления химической структуры продукта модельной реакции снимали ¹Н ЯМР-спектры при комнатной температуре с использованием Varian Mercury M 400 BrukerAvance DRX при частоте 400 МГц в ДМСО- d_6 . В качес-

StuartTM melting point apparatus SMP-10.

Массовую долю выхода продукта рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\Im \kappa c \Pi}}{m_{\mathrm{Teop}}} \cdot 100 \ \% \ ,$$

где *m*_{эксп} — масса полученного продукта, а *m*_{теор} — масса, рассчитанная по уравнению реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для установления химической структуры предполагаемого продукта взаимодействия между цианатными группами дицианового эфира бисфенола Е и аминогруппами анилина были проведены ИК-Фурье-спектральные исследования исходных реагентов и полученного продукта (рис. 1, 2). Так, на ИК-Фурье-спектре индивидуального ДЦБЕ (рис. 1, кривая 1) присутствует ряд интенсивных полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям С-Н-связей в СН₃- и СН-группах (мультиплет в области ~2800—3000 см⁻¹), -O-C≡Nи -С-О-С-связей с максимумами в областях волновых чисел, соответственно, v~2100-2400 и *v* ~ 1135—1275 см⁻¹ [1]. Бензольные кольца в структуре ДЦБЕ (табл. 1) проявляются на ИК-Фурье-спектре пиками полос поглощения валентных колебаний С-Н- и С=С-связей при v~1502 и 1603 см⁻¹, а также дублетом в области $v \sim 760$ — 900 см⁻¹ и максимумом при ~1015 см⁻¹, характеризующими внеплосткостные и плоскостные деформационные колебания С-Н-связей бензольного кольца (рис. 1, табл. 2) [1, 30].

На ИК-Фурье-спектре анилина (рис. 1, кри-



Рис. 2. ИК-Фурье-спектр продукта взаимодействия ДЦБЕ и анилина.

вая 2) наиболее интенсивными и характеристическими являются дублет поглощения валентных колебаний N–H связей в NH₂-группах при $v \sim 3433$ и ~ 3360 см⁻¹, полоса поглощения с максимумом при ~ 1622 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям NH-групп первичных аминов и пик валентных колебаний C–N-связей с максимумом при ~ 1279 см⁻¹ [30]. Бензольные кольца в структуре анилина, как и в индивидуальном ДЦБЕ, проявляются аналогичными колебаниям C=C- и C–H-групп при, соответственно, ~ 1603 и 1500 см⁻¹ (рис. 1, табл. 2) [1, 30].

Сравнительный анализ ИК-Фурье-спектров продукта взаимодействия (рис. 2) и индивидуальных ДЦБЕ и анилина (рис. 1) показал отсутствие полос поглощения цианатных групп ЛЦБЕ (лублет с максимумами ~2232) -2266 см^{-1}) в спектре продукта и существенное изменение формы его спектра (по сравнению со спектром анилина) в области волновых чисел v ~3600 —3150 см⁻¹ с образованием одного максимума валентных колебаний N-H-групп, что характерно для вторичных аминов. Исходя из этого, можно заключить, что реакция взаимодействия действительно происходит и именно по NH₂-группам анилина и –О–С≡N-группам ДЦБЕ. А отсутствие полос поглощения -О-С≡Nгрупп свидетельстует об их полном израсходовании в процессе синтеза, то есть можно сделать вывод, что данная реакция прошла полностью.

Одновременно с этим на ИК-Фурье-спектре продукта реакции присутствует интенсивная полоса поглощения с максимумом при v~1582 см относящяяся к деформационным колебаниям NH-групп, которая отсутствует в спектре анилина, а также зафиксировано появление новых полос валентных колебаний С=N-связей с максимумами при v ~1643 и ~1397 см (табл. 2). Кроме того, наблюдается существенный сдвиг положения максимума (на ~66 см⁻¹) валентных колебаний С-N-групп анилина и перераспределение интенсив-

ностей мультиплета в области ~1050—1270 см⁻¹ ДЦБЕ, что свидетельствует об их химическом взаимодействии [30].

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что реакция между ДЦБЕ и анилином проходит следующим образом с образованием диилбис(4,1-фенилен)бис(фенилкарбамимидат)этана (ДФФКИЭ):



Таблица 2

Идентификация основных полос поглощения ДЦБЕ, анилина и продукта их взаимодействия в средней ИК-области

Тип	Волновое число, см ⁻¹		
колеоания (связь)	ДЦБЕ	Анилин	Продукт
ν (N-H)		3360, 3433	3388
ν (C-H)	2972, 2933, 2877	—	2965, 2930, 2872
ν (O–C≡N)	2232, 2266	_	
ν (C=N)		_	1644, 1397
δ (N-H)		1622	1619, 1582
v (💭)	1603, 1502	1603, 1500	1603(сл.), 1502
ν (C–N)		1279	1213
ν (C–O–C)	1193, 1167	_	1193, 1167
δ (С–Н) бензо-	1015	998	1012
льного кольца	831	826	835



Для подтверждения полученных данных ИК-Фурье-спектроскопии и предложенного химизма реакции были проведены ¹Н ЯМР-спектральные исследования. Исходя из уравнения реакции (схема) с помощью компьютерной программы ACD/Labs Freeware, версия v.12.0, был построен теоретический ¹Н ЯМРспектр продукта ДФФКИЭ (рис. 3, а). Пики 1 и 2 на смоделированном 1Н ЯМРспектре предполагаемой структуры продукта взаимодествия ДЦБЕ и анилина соответствуют колебаниям Н-атомов в группах -NH- и -C=NH-. Проявление Н-атомов в группах СН бензольных колец, СН- и СН₃-групп фрагмента бисфенола Е зафиксированы, соответственно, в области ~ 7.50—7.00 м.д. (пики 3-7), при ~3.55 (пик 8) и 1.38 м.д. (пик 9).

Сравнительный анализ смоделированного (рис. 3, *a*) и экспериментального (рис. 3, δ) ¹Н ЯМР-спектров образца ДФФ-КИЭ показал определенное совпадение

10

количества, расположения и интенсивности пиков. Так, на экспериментальном ¹Н ЯМР-спектре (б) наблюдаются 2 пика с максимумами ~8.75 и 9.20 м.д., которые относятся к колебаниям H-атомов, соответственно, в -C=NH- и -C-NH-группах. При этом положение атомов H в группах СН бензольных колец, СН- и СН₃групп фрагмента бисфенола Е (рис. 2) зафиксированы в области ~ 6.60-7.50 м.д. (рис. 3, б, пики 3-7), при ~3.91 (пик 8) и 1.47 м.д. (пик 9). Полученные результаты согласуются с литературными данными [15, 31, 32]. Определенное смещение всех полос в экспериментальном спектре по сравнению с результатами ¹Н ЯМР спектральных исследований, приведенных в работе [15], связаны с использованием ДМСО в качестве растворителя (вместо CDCl₃) [32], а незначительные отклонения химических сдвигов по отношению к смоделированному ¹Н ЯМР-спектру (рис. 3, a) обусловлены присутствием и количеством таких электроотрицательных заместителей, как N и O,



Рис. 3. Теоретический (*a*) и экспериментальный (б) ¹Н ЯМР-спектры ДФФКИЭ.

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2016. Т. 82, № 1

расположение и "окружение" которых в системе существенно влияет на положение химических сдвигов на ¹Н ЯМР-спектре [32]. Полученные результаты полностью согласуются с данными ИК-спектральных исследований.

Таким образом, можно заключить, что при определенных условиях (перемешивание в течение 1 ч при 30 °C в среде аргона) имеет место химическое взаимодействие функциональных групп ДЦБЕ и анилина. При этом химизм взаимодействия полностью соответствует предложенной схеме с образованием диилбис(4,1-фенилен)бис-(фенилкарбамимидат)этана (ДФФК-ИЭ). Исчезновение полос поглощения О-С≡Nгрупп ДЦБЕ и появление деформационных колебаний C=N- и NH-групп на ИК-Фурье-спектре продукта ДФФКИЭ, а также данные ¹Н ЯМРспектроскопии свидетельствуют о том, что эта реакция проходит полностью. Полученные результаты могут быть использованы для подтверждения факта химической прививки аминофункционализированных нанонаполнителей к полимерной матрице полицианурата, в том числе на стадии диспергирования аминофункционализированных нанонаполнителей различной природы в цианатных мономерах при низких температурах.

РЕЗЮМЕ. Изучено химическое взаимодействие реакционноспособных групп дицианового эфира бисфенола Е и анилина с образованием диилбис(4,1-фенилен)бис(фенилкарбамимидат)этана. Химическая структура продукта реакции определена с помощью методов ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и ¹Н ЯМР-спектроскопии. Установлено, что при проведении эксперимента при 30 °С в течение 1 ч выход продукта составляет 84 %. Полученный продукт может быть использован как модель фрагмента прививки аминофункционализированных нанонаполнителей различной природы к полициануратной сетке при синтезе нанокомпозитов, в том числе методом золь–гель.

Ключові слова: диціановий естер бісфенолу Е, анілін, ІЧ-спектроскопія, ¹Н ЯМР-спектроскопія, діілбіс(4,1-фенілен)біс(фенілкарбамімідат)етан.

SUMMARY. The present work discloses the chemistry of interaction between the reactive groups of dicyanate ester of bisphenol E and aniline resulting in generation of diylbis(4,1-phenylene)bis(phenylcarbamimidate)ethane. Chemical structure of the reaction product has been confirmed using FTIR and ¹H NMR spectroscopies. The yield of the product around 84 % after synthesis carried out at 30 °C for 1 h has been found. The resulting product can be used as a model of grafting fragment of amino-functionalized nanofillers of different nature to polycyanurate network during synthesis of nanocomposites including sol-gel technique.

Keywords: dicyanate estor of bisphenol E, aniline, FTIRspectroscopy, ¹H NMR-spectroscopy, diylbis(4,1-phenylene)bis(phenylcarbamimidate)ethane.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Chemistry and technology of cyanate ester resins / Ed. I.Hamerton. -Glasgow: Chapman & Hall, 1994.
- 2. Nair C.P.R, Mathew D., Ninan K.N. // Adv. Polym. Sci. -2000. -155. -P. 1-99.
- 3. *Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E.* Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications. -New York: Nova Science Publ., 2008.
- 4. Chang J.Y., Hong J.L. // Polymer. -2001. -42, № 4. -P. 1525—1532.
- Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W. et al. // Prog. Polym. Sci. -2010. -35, № 7. -P. 837—867.
- 6. *Pan Y., Xu Y., An L. et al.* // Macromolecules. -2008. -41, № 23. -P. 9245—9258.
- Cho H., Liang K., Chatterjee S., Pittman C.U. Jr. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. -2006. -15, № 4. -P. 541—553.
- Kowalczyk K., Spychaj T. // Surf. Coat. Tech. -2009.
 -204. -P. 635—641.
- 9. Zhang H.L., Yu J.Y., Xue L.H., Li Z.C. // J. Microsc. -2011. -244, № 1. -P. 85—91.
- Huskic M., Brnardic I., Zigon M., Ivankovic M. // J. Non-Cryst. Solids. -2008. -354, № 28. -P. 3326 -3331.
- 11. Lagashetty A., Venkataraman A. // Resonance. -2005. -7. -P. 49—60.
- 12. Singla P., Mehta R., Upadhyay S. // Green Sustainable Chem. -2012. -2. -P. 21-25.
- 13. Nour M.A. // Polymery. -2002. -47. -P. 326-331.
- 14. Lin Y., Song M., Stone C.A., Shaw S.J. / Thermochim. Acta. -2013. -552. -P. 77-86.
- 15. Kissounko D.A., Deitzel J.M., Doherty S.P. et al. // Eur. Polym. J. -2008. -44, № 9. -P. 2807—2819.
- Wooster T.J., Abrol S., MacFarlane D.R. // Polymer. -2004. -45, № 23. -P. 7845—7852.
- 17. John B., Nair C.P.R., Ninan K.N. // Mater. Sci. Eng., A. -2010. -527, № 21-22. -P. 5435-5443.
- Wooster T.J., Abrol S., MacFarlane D.R. // Polymer. -2005. -46, № 19. -P. 8011—8017.
- 19. Mondragon C., Solar L., Nohales A. et al. // Ibid. -2006. -47, № 10. -P. 3401—3409.
- 20. Bergaya F., Lagaly G. // Appl. Clay Sci. -2001. -19. -P. 1-3.

- 21. Микитаев А.К. Каладжян А.А., Леднев О.Б. // Пласт. массы. -2004. -12. -С. 45—50.
- 22. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. -2003. -28. -P. 1539—1641.
- 23. Ganguli S., Dean D., Jordan K. et al. // Polymer. -2003. -44, № 4. -P. 1315—1319.
- 24. *Kim D.S.*, *Lee K.M.* // J. Appl. Sci. -2003. -90, № 10. -P. 2629—2633.
- 25. Zhang Z., Liang G., Wang X. et al. // High Perform. Polym. -2013. -25. -P. 427-435.
- 26. Grigat E., Putter R. // Chem. Ber. -1964. -97, № 11. -P. 3027—3035.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

- 27. Bauer J., Bauer M. // Macromol. Chem. Phys. -2001. -202. -P. 2213-2220.
- Jothibasu S., Ashok Kumar A., Alagar M. // High Perform. Polym. -2011. -23. -P. 11-21.
- 29. Devaraju S., Vengatesan M.R., Selvi M. et al. // RSC Adv. -2013. -3, №. 31. -P. 12915—12921.
- 30. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- 31. Еркин А.В., Рами С.М. // Хим. гетероцикл. соединений. -2014. -8. -С. 1196—1200.
- 32. *Reich H.J.* Chem 605 Structure determination using NMR. 5.2 Chemical Shift. -2015. -Режим доступа: <u>http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/</u>

Поступила 18.06.2015